

EUROPEAN PATENT OFFICE

171 1042 p.1

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03261779
PUBLICATION DATE : 21-11-91

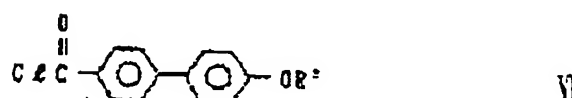
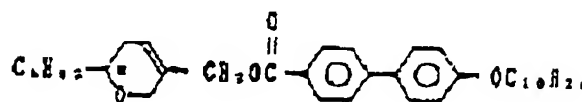
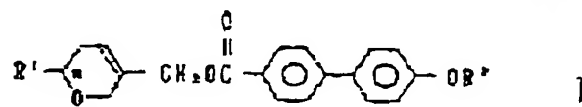
APPLICATION DATE : 12-03-90
APPLICATION NUMBER : 02060637

APPLICANT : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : TAKEDA MAKOTO;

INT.CL. : C07D309/24 C07D239/26 C09K 19/34
C09K 19/44

TITLE : OPTICALLY ACTIVE COMPOUND AND
LIQUID CRYSTAL COMPOSITION
CONTAINING THE SAME



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound of formula I (R¹ is 1-18C alkyl; R² is 2-24C alkyl; * is asymmetric).

EXAMPLE: 3-(6-Hexyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)methyl 4-(4-decyloxyphenyl)-benzoate of formula II.

USE: Useful as an electrooptical element after blended with a liquid crystal compound. The compound of formula I forms liquid crystals responsible in a low, wide temperature range and having excellent high fast responsibility.

PREPARATION: A compound of formula III is reacted with a compound of formula: CH₂=CHCN and the reaction product is reacted with MeOH/HCl. The reaction product of formula IV is treated with CrO₃ and with NaOH, and subsequently reacted with LiAlH₄ to provide a compound of formula V, which is reacted with a compound of formula VI in the presence of triethylenediamine and NaH.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-261779

⑤ Int. Cl.⁵C 07 D 309/24
239/26
C 09 K 19/34
19/44

識別記号

庁内整理番号

6701-4C
6529-4C
6742-4H
6742-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)11月21日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光学活性化合物およびそれを含む液晶組成物

⑯ 特 願 平2-60637

⑰ 出 願 平2(1990)3月12日

⑱ 発 明 者 野 平 博 之 埼玉県浦和市大久保領家51-5

⑲ 発 明 者 川 辺 和 幸 埼玉県浦和市下大久保688-1 栗原ハウス101号

⑳ 発 明 者 斎 藤 正 喜 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

㉑ 発 明 者 武 田 眞 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本 隆也

明 細 書

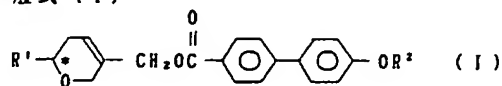
1. 発明の名称

光学活性化合物およびそれを含む液晶組成物

2. 特許請求の範囲

(1)

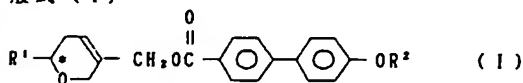
一般式(I)



(式中、R¹ は炭素数1～18のアルキル基、R² は炭素数2～24のアルキル基、* は不斉を示す。) で表される光学活性化合物。

(2)

一般式(I)

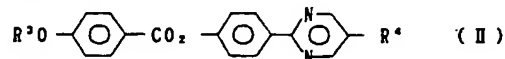


(式中、R¹ は炭素数1～18のアルキル基、R² は炭素数2～24のアルキル基、* は不斉を示す。) で表される光学活性化合物を少なくとも一種類含有する液晶組成物。

(3)

上記一般式(I)で表される光学活性化合物を少なくとも一種類含有し、

一般式(II)

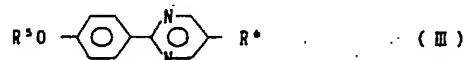


(式中、R³ と R⁴ は炭素数1～24のアルキル基を示す。) で表される化合物を少なくとも一種類含有する特許請求の範囲第2項記載の液晶組成物。

(4)

上記一般式(I)で表される光学活性化合物を少なくとも一種類含有し、

一般式(III)



(式中、R³ と R⁴ は炭素数1～24のアルキル基またはアルケニル基を示す。) で表される化合物を少なくとも一種類含有する特許請求の範囲第2項記載の液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な光学活性化合物に関するものである。本発明の化合物は、他の液晶化合物とブレンドして電気光学素子として使用される。

〔従来の技術〕

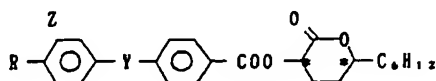
現在、液晶表示素子はその低電圧駆動性、低消費電力性および小型、薄型化などの観点から各種の表示素子として広く使用されている。

現在のところ、実用化されているほとんどが、ネマチック液晶を用いたTN (Twisted Nematic) 型の表示素子である。しかし、この表示方式は応答速度が高々数msecのオーダーで遅いといった欠点があり、最近に至って、強誘電性スメクチック液晶を用いれば、より高速な応答が得られることがわかってきた。

強誘電性スメクチック液晶は、1975年R.B.Meyerらにより開発された4-(4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ) ケイ皮酸-2-メチルブチルエステル (以下、DOBAMBCと略記する) を代

材の種類は少なく性能的にも不十分な状態にあり、実用化に至っていないのが現状である。

六員環の環状不斉を有する化合物としては、次の化合物が報告されている (池本哲哉ら、第15回液晶討論会予稿集、1A05(1989))。



R	Y	Z
C ₆ H ₁₃ O	—	H
C ₇ H ₁₅ O	—	H
C ₈ H ₁₇ O	—	H
C ₁₀ H ₂₁ O	—	H
C ₁₂ H ₂₅ O	—	H
C ₁₄ H ₂₉ O	—	H
C ₆ H ₁₃ O	OOC	H
C ₈ H ₁₇ O	COO	H
C ₁₀ H ₂₁ O	COO	C ₂ H ₅
C ₁₂ H ₂₅ COO	OCH	H
C ₁₄ H ₂₉ COO	OCH	H

しかしながら、これらの化合物は、カイラルスメクチック相の温度範囲が高く、実用的ではない。

表例とする化合物であり、そのカイラルスメクチックC相において、強誘電性を示すことを特徴とするものである。(ジュール・ド・フィジーク (J.Physique), 36, L-69 (1975))。

最近、N.A.Clark ら (アプライド・フィジックス・レターズ (Appl.phys.Lett.), 36, 899 (1980)) によって、DOBAMBCの薄膜セルにおいて、μsecオーダーの高速応答性が見いだされたことを契機に、強誘電性スメクチック液晶はその高速応答性を利用して液晶テレビ等のディスプレイ用のみならず、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子の素材用にも使用可能な材料として注目を集めている。

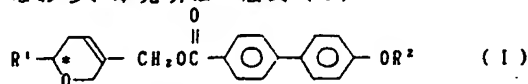
しかしながら、現在知られている強誘電性液晶では単一組成で実用に供せられるような広い温度範囲を有するものを得ることは困難であり、数種類の材料をブレンドすることによって、カイラルスメクチックC相の温度範囲を拡大する方法が用いられているが、その強誘電性液晶や適切な配合

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記 DOBAMBCやその後に提案されたいくつかの化合物の問題点を解決して、物理的・化学的安定性に優れ、他の化合物との混合により温度範囲が低く広い優れた化合物を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は一般式 (I)

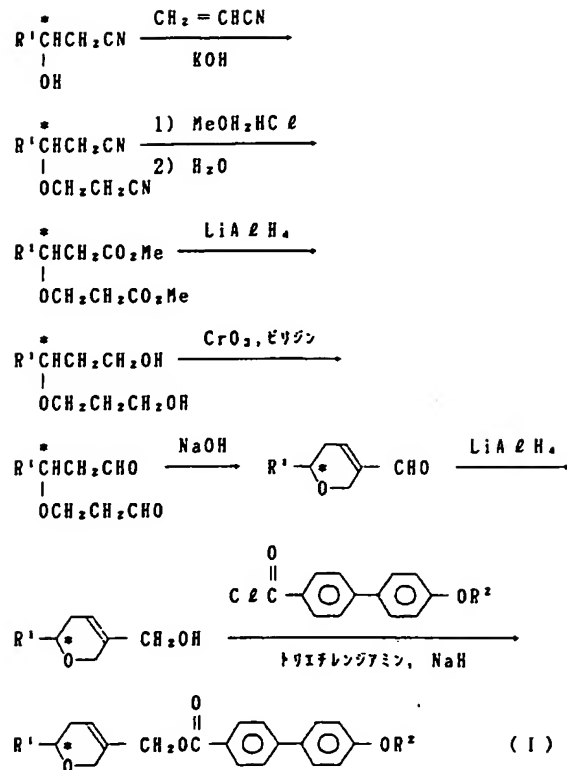


(式中、R¹ は炭素数 1～18 のアルキル基、R² は炭素数 2～24 のアルキル基、* は不斉を示す。) で表される光学活性化合物およびそれを少なくとも一種類配合成分として含有する液晶組成物を提供するものである。

本発明の化合物は例えば DOBAMBCと異なり、シフ塩基を持たないため物理的・化学的に安定であり、他の化合物との混合により強誘電性液晶となり、温度範囲が低く広く、高速応答性に優れるという特徴を有している。

前記一般式 (I) において、 R^1 の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖状または分岐状アルキル基が例示できる。この中でもヘキシル基が好ましい。また、 R^2 の炭素数 2 ~ 24 のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、テトラコシル基等の直鎖状または分岐状アルキル基が例示できる。この中でもデシル基が好ましい。

本発明の一般式 (I) で示される光学活性な化合物は、好ましくは、公知の方法 (野平博之ら、日本化学会第54春季年会予稿集、3Ⅲ〇〇6(1987) ; 野平博之ら、埼玉大学紀要工学部第20号、33 (1986)) により得られる光学活性な β -ヒドロキシアルカノニトリルから、次に示す合成経路により合成される。

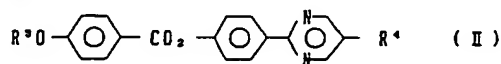


尚、前記合成経路における R^1 、 R^2 、 \bullet は式 (I) に同義である。

また、本発明の液晶組成物は、一般式 (I) で表される光学活性化合物を少なくとも一種類配合成分として含有するものである。例えば、この光学活性化合物を、公知の下記一般式 (II) や一般式 (III) で示されるような化合物と配合すると、強誘電性液晶となり、温度範囲が低く広い優れた特徴を発揮できる。

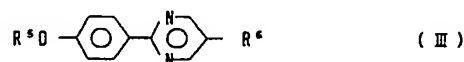
このような場合においては、一般式 (I) で示される本発明の光学活性化合物を、得られる液晶組成物の 0.1 ~ 99 重量%、特に 1 ~ 90 重量% となる割合で使用することが好ましい。

一般式 (II)



(式中、 R^3 と R^4 は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基を示す。) で表される化合物 (特開昭56-53661号公報参照)。

一般式 (III)



(式中、 R^5 と R^6 は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基またはアルケニル基を示す。) で表される化合物 (H. Zschke, Journal für praktische Chemie, 317, 617(1975) 参照)。

この中でも、一般式 (II) で示される化合物で R^3 がオクチル基で R^4 がノニル基のものと、一般式 (III) で示される化合物で R^5 がノニル基で R^6 がノニル基のものが好ましい。

[発明の効果]

本発明の化合物は物理化学的に安定であり、それを含有する組成物は強誘電性となり、温度範囲が低く広い優れた特徴を有するため、電気光学素子として好適である。

[実施例]

以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例中の相転移温度の測定と相の同定は、DSC測定と偏光顕微鏡観察により実施した。ここで用いられる記号は、以下の相を示す。

Cry : 結晶相

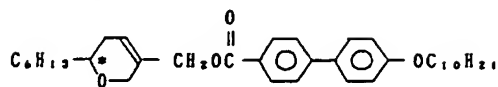
Sc^{*} : カイラルスメクチック C 相

SA : スメクチック A 相

Ch : コレステリック相

Iso : 等方相

(実施例 1)



上記の 3-(6-ヘキシル-5,6-ジヒドロ-2H-ピラニル)メチル-4-(4-デシルオキシフェニル)-ベンゾエートの製造。

(工程 1) 3-(2-シアノエトキシ)ノナンニトリル①の製造

3-ヒドロキシノナンニトリル 1.15 g (0.34 mmol) に 20% 水酸化カリウム水溶液 0.084 g を加え、アクリロニトリル 1.23 g (23.2 mmol) を氷浴下で 15 分かけて滴下した。

滴下終了後氷浴をはずし室温で 24 時間攪拌した。反応終了後 1 M 塩酸 0.5 mL を加えてエーテル 20 mL で 2 回抽出した。エーテル層を水 20

(1.82 mmol) 得られた (収率 72.4%)

bp 100 °C / 0.015 Torr

$[\alpha]_D - 2.71$ $[\alpha]_{435} - 3.90$ (c 2, Et₂O)

(工程 3) 3-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-ノナノール③の製造

水素化アルミニウムリチウム 0.423 g (11.1 mmol) と乾燥エーテル 20 mL を入れたフラスコに氷浴下で工程 2 で得られた 3-(2-メトキシカルボニルエトキシ)-ノナン酸メチル② 1.50 g (5.47 mmol) を乾燥エーテル 40 mL に溶かした溶液を滴下し 6 時間加熱還流した。反応終了後氷浴下で水 5 mL を加えた後、析出した固体を溶かすのに必要最小限の濃塩酸と水 12 mL を加え、エーテル 10 mL で 3 回抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を留去し、減圧蒸留を行った。③は 1.06 g (4.85 mmol) 得られた。(収率 88.9%)

bp 124 °C / 0.030 Torr

$[\alpha]_D - 18.8$ $[\alpha]_{435} - 35.4$ (c 2, Et₂O)

mL で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、減圧蒸留を行った。

①は 1.86 g (8.94 mmol) 得られた。(収率 95.7%)

bp 130 °C / 0.07 Torr

$[\alpha]_D + 15.6$ $[\alpha]_{435} + 31.1$ (c 2, Et₂O)

(工程 2) 3-(2-メトキシカルボニルエトキシ)ノナン酸メチル②の製造

二口ナスフラスコに工程 1 で得られた 3-(2-シアノエトキシ)ノナンニトリル① 0.524 g (2.52 mmol) と乾燥メタノール 0.830 g (25.9 mmol)、同圧滴下ロートに濃塩酸 15 mL、四口フラスコに濃硫酸 30 mL を入れた。

濃塩酸を 30 分かけて滴下した後氷浴をはずし室温で 19 時間攪拌した後水 0.936 g を加え還流冷却器を付け 50 °C で 22 時間攪拌した。反応終了後固形物が溶けるまで水を加えエーテル 10 mL で二回抽出した。エーテル層を 5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を留去し、減圧蒸留を行った。②は 0.500 g

(工程 4) 3-(2-ホルミルエトキシ)ノナノール④の製造

乾燥ピリジン 7.08 g (89.6 mmol) と乾燥塩化メチレン 100 mL を入れたフラスコ中に、室温で攪拌しながら三酸化クロム 4.13 g (41.3 mmol) を少しずつ加えて溶かし、15 分後に工程 3 で得られた 3-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-ノナノール③ 0.746 g (3.42 mmol) を乾燥塩化メチレン 5 mL に溶かした溶液を滴下し室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、溶液を傾斜法を用いて分け、残分をエーテルで洗い、溶液を合わせて、順次 5% 水酸化ナトリウム水溶液、1.5 M 塩酸、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後溶媒を留去した。

④は 0.72 g (3.36 mmol) 得られた。(収率 98.2%)

(工程 5) 6-ヘキシル-5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-3-カルバルデヒド⑤の製造

3-(2-ホルミルエトキシ)ノナノール④

0.205 g (0.949 mmol) のメタノール 25 ml 溶液中に、水酸化ナトリウム 0.015 g (0.375 mmol) をメタノール 15 ml に溶かした溶液を滴下し、4 時間加熱還流した。反応終了後、酢酸 0.1 ml を加えた後メタノールを留去し、エーテル 5 ml、水 3 ml を加えて分液し、更に水層をエーテル 5 ml で 2 回抽出した。エーテル層を合わせて 5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を留去し⑤とその異性体 2-ヘキシル-5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-3-カルバルデヒドの混合物 0.181 g (0.923 mmol) を得た。(収率 97.3%)

(工程 6) 3-(6-ヘキシル)-5, 6-ジヒドロ-2H-ピランメタノール⑥の製造

反応容器に水素化アルミニウムリチウム 0.060 g (1.58 mmol) と乾燥エーテルを入れ、氷冷下で、工程 5 で得られた 6-ヘキシル-5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-3-カルバルデヒド⑤とその異性体 2-ヘキシル-5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-3-カルバルデヒド (8b) の混

合物 0.218 g (1.11 mmol) を乾燥エーテル 6 ml に溶かした溶液を滴下し、4 時間加熱還流した。反応終了後、氷冷下で飽和硫酸ナトリウム水溶液 1 ml を加えた後、水 10 ml、3 M 塩酸 3 ml を加えて固形物を溶かし、エーテル 10 ml で 2 回抽出した。エーテル層を 5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を留去し、⑥とその異性体 3-(2-ヘキシル)-5, 6-ジヒドロ-2H-ピランメタノールの混合物 0.207 g (1.05 mmol) を得た。(収率 94.2%)

(工程 7) 目的化合物の製造

4-(4-デシルオキシフェニル)安息香酸 0.280 g (0.791 mmol) に塩化チオニル 2 ml を加え、2 時間加熱還流した後に過剰の塩化チオニルを乾燥ベンゼンと共沸留去した。続いてこの中に工程 6 で得られた 3-(6-ヘキシル)-5, 6-ジヒドロ-2H-ピランメタノール⑥とその異性体 3-(2-ヘキシル)-5, 6-ジヒドロ-2H-ピランメタノールの混合物 0.100 g

(0.510 mmol) のベンゼン溶液とトレチレンジアミン 0.179 g (1.60 mmol) のベンゼン溶液を加えた。50℃で 2 時間攪拌し、60% 水素化ナトリウム 0.036 g (0.900 mmol) を乾燥ベンゼンで洗浄したものを乾燥ベンゼン 1 ml とともに加え、更に 2 時間加熱還流した。反応終了後 1 M 塩酸 3 ml と 5 ml を加え、固形物をろ別した後ベンゼン 10 ml で 2 回抽出した。ベンゼン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去した後薄層クロマトグラフィーで精製し、(展開溶媒/ヘキサン: 塩化メチレン = 1: 5 で分取後ヘキサン: ベンゼン = 1: 1 で 20 回展開した。)

ヘキサンの再結晶を行った。目的化合物は 0.028 g (0.0526 mmol) 得られた。(収率 9.7%)

$[\alpha]_D - 25.2$ $[\alpha]_{435} - 42.0$

(c0.26, CHCl₃)

¹H-NMR δ (ppm)

0.87 (6H, m), 1.2~2.2 (28H, m),
3.46 (1H, m), 3.99 (2H, t),

4.29 (2H, m), 4.73 (1H, s),
5.96 (1H, m), 6.97 (2H, d),
7.54 (2H, d), 7.60 (2H, d),
8.06 (2H, d)

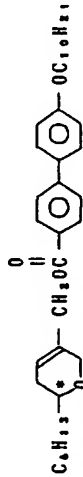
相転移温度 (℃) DSC, 偏光顕微鏡

Cry $\xrightleftharpoons[88]{94}$ Iso

(実施例 2)

実施例 1 で製造した光学活性化合物を配合成分とする下記液晶組成物 A, B を調製した。

液晶組成物 B	液晶組成物 A
19.9	5.0
80.1	95.0



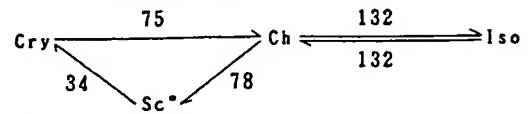
添加率 (重量%)



添加率 (重量%)

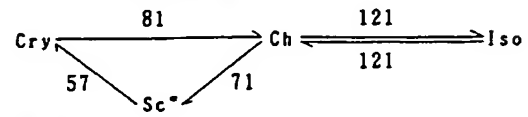
液晶組成物 A の相転移温度 (℃)

DSC, 偏光顕微鏡



液晶組成物 B の相転移温度 (℃)

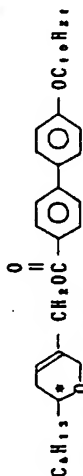
DSC, 偏光顕微鏡



(実施例 3)

実施例 1 で製造した光学活性化合物を配合成分とする下記液晶組成物 C を調製した。

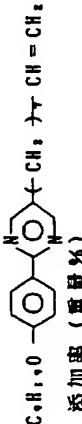
液晶組成物 C
8.2
7.5
84.3



添加率 (重量%)



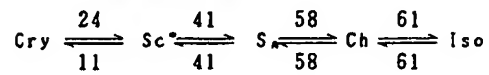
添加率 (重量%)



添加率 (重量%)

液晶組成物 C の相転移温度 (℃)

DSC, 偏光顕微鏡



特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 山本 隆也